

## ⑪ 公開特許公報 (A) 平3-223858

⑤Int.Cl.<sup>5</sup>  
G 03 F 7/039  
7/26  
H 01 L 21/027

識別記号  
501

庁内整理番号  
7124-2H  
7124-2H

⑩公開 平成3年(1991)10月2日

2104-5F H 01 L 21/30 301 R

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

## ⑪発明の名称 パターン形成方法

⑪特 願 平2-19530

⑪出 願 平2(1990)1月30日

⑪発明者 谷 美幸 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
⑪発明者 笹 勝 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
⑪出願人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地  
⑪代理人 弁理士 栗野 重孝 外1名

## 明細書

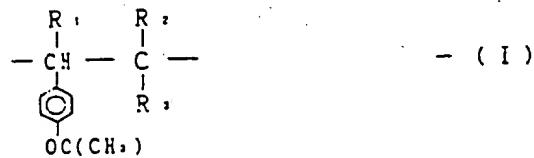
## 1. 発明の名称

パターン形成方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 基板上に 分子内に *tert*-ブトキシ基を有する樹脂、露光により酸を発生する感光性化合物 前記樹脂及び化合物を溶解可能な溶媒よりなるパターン形成材料膜を形成する工程と、遠紫外線で前記材料膜を選択的に露光する工程と、前記材料膜を現像して前記材料パターンを形成する工程とを備えたことを特徴とするパターン形成方法

(2) 樹脂が下記(1)式で示される基を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のパターン形成方法



(但し R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>は夫々独立で、水素原子

ハロゲン原子、低級アルキル基を表わす)

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は半導体素子等を製造する時に用いられるレジストパターン形成方法に係り、露光エネルギー源として、たとえば400nm以下の紫外線エキシマレーザ等を用いてポジ型のパターンを形成する際のパターン形成方法に係る。

## 従来の技術

近年、半導体デバイスの高密度集積化に伴い、微細加工 中でもフォトリソグラフィに用いる露光装置の光源波長は益々短波長化し、現段階ではi線(365nm)が実用段階に入り、KrFエキシマレーザ(248.4nm)が検討されるまでになっている。しかしながら、レジストパターン形成材料、特にKrFエキシマレーザ、遠紫外線波長域に適したものは未だ開発されていない。例えばKrFエキシマレーザ光、遠紫外線に対し感光性が高く、透過率も高いと言われるMP2400(シブレイ社)を用いた場合でも、ベースポリマーであ

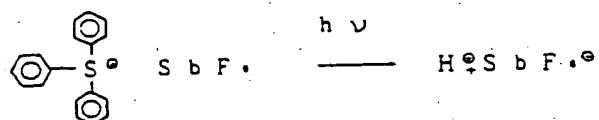
るノボラック樹脂自身の大きな表面吸収や感光剤のナフトキノンジアジド系化合物の光反応が良くないため、パターン形成後のパターン形状は非常に悪く使用できそうにない。

また、遠紫外線用パターン形成材料として248.4 nm付近の波長の遠紫外光に高い透過率を有するポリマーとして、2-ジアゾー-1,3-ジオン化合物よりなるレジストが報告されている。しかるに、このレジストは、ベースポリマーが70%の透過率を有するのに対しパターン形成材料の露光後の透過率は45%にすぎず、十分な光退色性が得られていない。また、パターン形成実験の結果、パターンは約70度のアングルを有するもので垂直な形状を有する満足したエッチングマスクとなるパターン形状は得られていない。

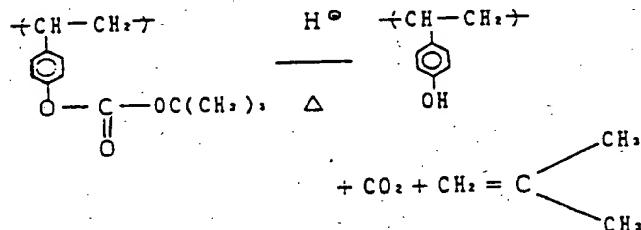
また、このパターン形成材料の感度は、140から150 mJ/cm<sup>2</sup>程度と低感度であることが明らかとなつた。すなわち2-ジアゾー-1,3-ジオン化合物を使用する高透明性パターン形成材料は感度が低く、特にエネルギー効率の良くないKrF

エキシマレーザ光を用いる場合、実用化は困難な状況にある。

近年、露光エネルギー量を低減させる手段として、たとえばポリ(ターシャルブドキシカルボネート)スチレンと、オニウム塩より構成される材料が提案された。これは、露光により発生した酸を媒体とする化学増幅型のパターン形成材料であり、たとえば(H. ItoらPolymer Eng. Sci., 23巻 1012頁(1983))等で近年種々の報告がある。第5図を用いて従来の化学増幅型のパターン形成材料を用いたパターン形成方法を説明する。半導体等の基板1上にパターン形成材料12を回転塗付し、ホットプレート上で90℃、90秒間ソフトベークし、1.0ミクロン厚のパターン形成材料を得る(第5図(a))。なお、基板1上には絶縁膜、導電膜、酸化膜が形成されている場合が多い。次に248.4 nmのKrFエキシマレーザ4でマスク5を介して露光することにより酸発生剤に以下の化学変化を発生させ酸を発生する(第5図(b))。そして、ホットプレート3



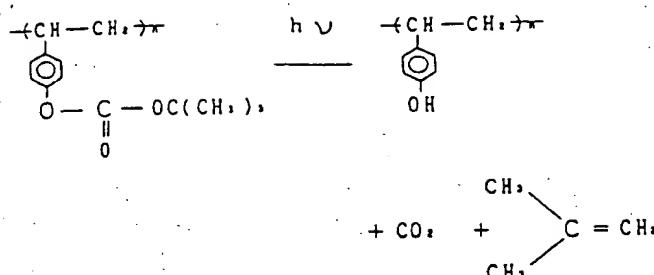
上で前記材料膜を130℃で90秒間加熱処理(PEB)する事により、樹脂に下記の化学変化を発生させ、樹脂をアルカリ可溶性とする(第5図(c))。



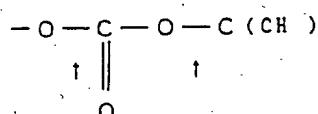
そしてアルカリ現像液(MF-319(シブレイ社))を用いてパターン形成材料2の露光部を溶解除去しポジ型パターン12aを得る(第5図(d))。この時、ポジ型パターン12aは超微細パターンであり、感度も15 mJ/cm<sup>2</sup>程度と良好な結果が得られた。

#### 発明が解決しようとする課題

しかし本発明者らの検討によれば、第6図に示す様、露光後発生した酸を中和させるための基板加熱(前記PEB(Post Exposure Bake))によってパターン寸法が変化することが判明した。寸法変動は例えば露光から1時間経過したPEBを行った場合20%以上もあり、これを超微細ルールの半導体デバイスの製造へ応用した場合、ウニバ又はチップ間のパターン寸法ばらつきとなり、半導体柔子の分離、信頼性特性に大きな影響をあたえ、設計通りのデバイスを作成することを不可能である。この様にパターン寸法が変動する理由は、本発明者らは、樹脂中の官能基が露光中にアルカリ可溶性反応するためであることを見い出した。従来のポリ(1-BOC)スチレン樹脂は遠紫外線露光により、酸露圧気下と同じ下記反応が発生する。



このように、露光により発生する酸を P E B プロセスで拡散する以前に、樹脂はこの露光工程でアルカリ可溶性に反応してしまう。その為、露光から P E B までの時間に依存しパターン寸法が変化する。ポリ *t*-BOC スチレンは、官能基部分に 2ヶ所、結合の弱い部分(↑部分)を有する。



これらの結合は酸霧囲気のみならず、露光によっても容易に切断される。すなわち *t*-BOC は結合の弱い部分を多く有するため、露光による分解が発生しやすくなる。すなわち、これがパターン



(但し、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ はおのおの独立で、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基を表わす)

#### 作用

本発明の方針について具体的に説明すると、K r F エキシマレーザ光、遮蔽外光で露光された感光性化合物は、光反応に従って酸が発生する。露光工程に従いて加熱処理すると樹脂の官能基が酸により化学変化を受け、アルカリ可溶性となり、現像の際、現像液に溶出してくる。他方、未露光部は酸が発生しない為、加熱処理しても化学変化は生ぜず、アルカリ可溶性基の発現はない。本発明の方針によれば、良好なコントラストを有したポジ型のパターンが形成される。又、露光で発生した酸は触媒的に作用する為、露光は必要な酸を発生させるだけによく、露光エネルギー量の低減が可能となつた。露光から P E B までの時間に依

寸法変動となると考えられる。すなわちこれを防止する事は、寸法余裕の小さい超微細パターンの半導体集積回路の製造において極めて重要となる。したがつて本発明は、こうした検討に基づき、化学増幅型のパターン形成材料を用いるとともに、光安定性の高い官能基を導入することにより、寸法精度の高い微細パターンを形成する寸法を提供する事を目的とする。

#### 課題を解決するための手段

本発明のパターン形成方法は、基板上に分子内に *tert*-ブロブキシ基を有する樹脂、露光により酸を発生する感光性化合物、前記樹脂及び化合物を溶解可能な溶媒よりなるパターン形成材料膜を形成する工程と、遮蔽外線で前記材料膜を選択的に露光する工程と、前記材料膜を現像してパターン形成する工程とを備えたことを特徴とするパターン形成方法を提供するものである。また本発明は、前記樹脂が下記 (I) 式で示される基を含むことを提供するものである。

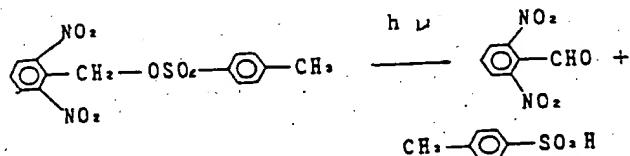
存し、前述のことくレジストパターン寸法が変動することは、実際のパターンと設計寸法との間に誤差をもたらす。これらは従来の半導体プロセス( $1 \mu\text{m}$ 以上のルール)では重要なファクターとはならないが、 $1 \mu\text{m}$ 以下、特に $0.5 \mu\text{m}$ 以下の超微細デバイス形成プロセスにおいてデバイス特性、分離、信頼性を大きく左右するファクターとなる。本発明は、さらにパターン形成材料に光安定性の高い官能基すなわち *tert*-ブロブキシ基を導入してパターン形成を行うことにより、設計寸法通りにレジストパターンを形成することが可能となり、超微細ルールの半導体デバイス等の作製に必要不可欠である。

#### 実施例

本発明者らは、パターン寸法が変動する理由は前述のことく樹脂の官能基が光安定性に乏しいことにあると考え、光安定性が高くかつ酸霧囲気下でアルカリ可溶性を示す官能基を導入した樹脂をパターン形成材料として用いる方法を見い出した。樹脂中に光安定性が高くかつ酸霧囲気下でアルカ

り可溶性を示す官能基を導入することにより、露光プロセスでは酸発生反応のみが発生し、後のP E Bプロセスでのみアルカリ可溶性反応を発生させることが可能となる。そのためパターン寸法を決定するパラメータは前記二者のみとなり、露光からP E Bまでの時間に依存しなくなる。すなわち寸法精度に秀れたパターン形成方法となる。そして本発明者らは前記官能基を種々検討した結果terti- (ターシャル) プトキシ基が光安定性に秀れかつ露光下で感度良くアルカリ可溶性反応が発生することを見出した。なお酸発生剤については露光により酸を発生するものであれば何でもよく、例えばニトロベンジル化合物オニウム塩、スルfonyl酸化合物、カルボン酸化合物等があげられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。溶媒についても同様で、前記樹脂及び酸発生剤を溶解可能なものであれば何でもよい。以下に実施例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら制限されるものではない。

より以下の反応が発生する。



また(3)は前記両者を溶解可能な溶媒であり、近赤外領域に高い透過率を有する為、K r Fエキシマレーザ用パターン形成材料の溶媒として良好な結果が発揮される。terti-ブトキシ基はその官能基中に結合の弱い部分が1ヶ所しか存在しない。しかもこの場合は従来の  $\text{t-BOC}$  しない  $-\text{O---C}(\text{CH}_3)_3$

より強い結合力を有し、露光では容易に切断される事はない。すなわちP E Bプロセス中のみアルカリ可溶性反応が発生するため、パターン寸法を生じない。第1図を用いて本発明のパターン形成方法を説明する。シリコン等の半導体基板1上に上記の組成で調製されたパターン形成材料2

### 実施例1

下記の組成で試薬を調整し、パターン形成材料とした。

(1)  $-\text{CH}_2\text{---CH}_2-$



30 g

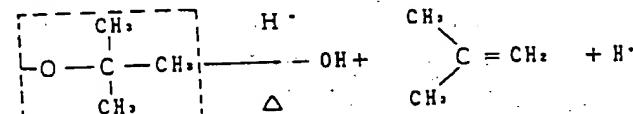
$[\text{O---C}(\text{CH}_3)_3]$

Mw = 10000

(2) p-トルエンスルfonyl酸-2,6-ジニトロベンジル 1 g

(3) ジエチレングリコールジメチルエーテル (D I G L Y M E) 70 g

ここで(1)の樹脂は、露光下でアルカリ可溶性を示す官能基としてターシャルブトキシ基を用いた一例である。ターシャルブトキシ基は、下記に示すことく露光下で加熱する事により(1)の  $-\text{O---C}(\text{CH}_3)_3$  の部分のC-O結合が切断され、結果として水酸基を形成する。



また(2)は酸発生剤として挙げたもので、露光に

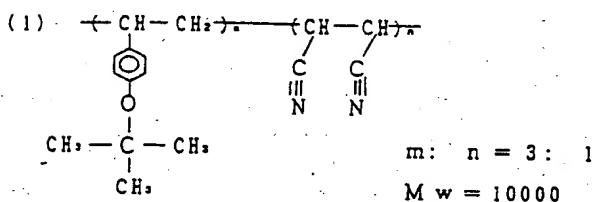
を用いて回転塗付してレジスト薄膜とし、90℃、90秒間ホットプレート3でソフトベークし、薄膜中の溶媒を蒸発除去し、厚さ1.0μmのパターン形成材料薄膜を得る(第1図(a))。なお基板1表面は絶縁膜、導電膜、半導体膜等が形成されている場合も多い。次に248.4nmのK r Fエキシマレーザ4をマスク5を介して露光することにより、前述のことく酸発生剤(2)を光分解する(第1図(b))。そして130℃、90秒間ホットプレート3でベークし、前述のことくターシャルブトキシ基をアルカリ可溶性反応させる(第1図(c))。そしてアルカリ現像液(2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイト(TMA H)水溶液)で60秒間現像することによりパターン形成材料2の露光部2bを溶解除去し、ポジ型レジストパターン2aを得た(第1図(d))。このレジストパターン2aをエッティングマスクとして下の基板1の表面をエッティング加工する。

本発明に用いたパターン形成材料(膜厚1μm)の露光前後の紫外線分光曲線図を第2図に示す。

露光前後で透過率はほぼ変化せず、約65%と高い値を示した。パターン形成実験の結果 レジストパターン2aとして好形状な  $0.3\text{ }\mu\text{m}$  ラインアンドスペースパターンを形成することが可能であった。更にこのパターン形成材料 ( $1\text{ }\mu\text{m}$ ) の照射特性を第3図に示す。ア値 5.5 感度  $10\text{ mJ/cm}^2$  と高コントラスト、高感度であった。第4図に本発明のパターン形成方法による露光がらPEBまでの時間に対するパターン寸法依存性を示す。10時間経過後もパターン寸法の変動は観察されなかった。すなわち 本発明のパターン形成方法は  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  以下の超微細パターンを、設計寸法通りに良好な形状で形成する事が可能で、結果として半導体デバイスの設計通りの特性、信頼性を高分留りで形成することが可能であり、サブハーフミクロンデバイス作製において、意義大なものである。

## 实施例 2

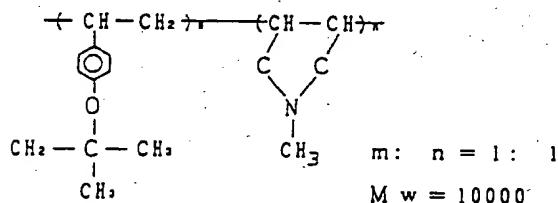
酸発生剤(?)を下記の組成に変更する以外は  
実施例1と同様の実験を行った。



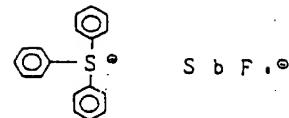
この樹脂は 耐熱性を向上させる基 (C≡N) が実施例 1 のものより少ない比率で導入されたものである。実験を行った結果 実施例 1 と同様の結果が得られた。

### 実施例 5

樹脂を下記の組成に変更する以外は、実施例1と同様の実験を行った。



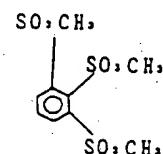
この樹脂は 分子内にイミド結合を導入する事によって耐熱性を向上させんとしたものである。実験の結果 実施例1と同様の良好な結果が得られ



その結果、実施例1と同様の良好な結果が $5 \text{ mJ}$   
 $/ \text{cm}^2$ の感度で得られた。

### 实施例 3

酸発生剤(2)を下記の組成に変更する以外は  
実施例1と同様の実験を行った。



その結果、実施例1と同様の良好な結果が15m J/ $\text{c m}^2$ の感度で得られた。

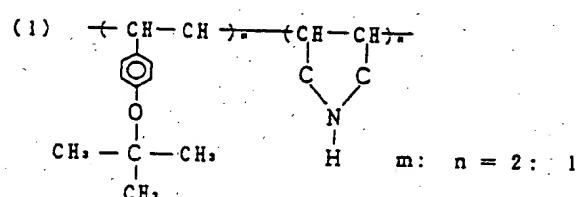
判語文

樹脂(1)を下記の組成に変更する以外は 実施  
例1と同様の実験を行った

七

基础会计学

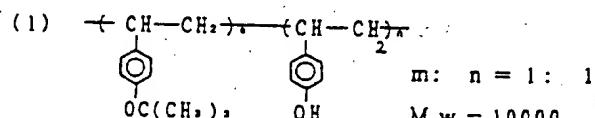
樹脂(1)を下記のものに変更する以外は実施例1と同様の実験を行った。



その結果 実施例1と同様の良好な結果が得られた。

### 实施例 7

樹脂(1)を下記のものに変更する以外は実施例1と同様の実験を行った。

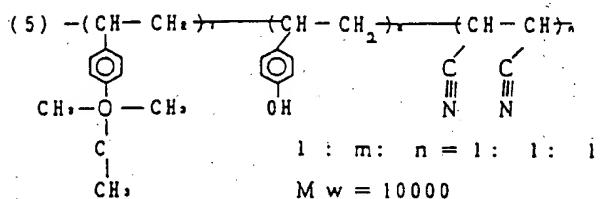


この樹脂は 分子内にアルカリ可溶解基 (-OH)を導入する事により、疎水性基板との親和性を向上

させる事を目的とした。その結果 良好な形状の  $0.3 \mu\text{m}$  L/S パターンが形成する事ができた

## 実施例 8

樹脂を下記の組成に変更する以外は 実施例 1 と同様の実験を行った。



この樹脂は 分子内に  $\text{C}\equiv\text{N}$  を導入する事により 耐熱性を向上させ、かつ 水酸基を導入する事により、密着性向上を同時に得る事を目的とした。

## 実施例 9

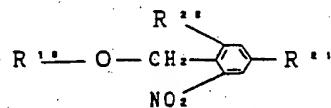
パターン形成材料を SOG が形成された基板上に成膜する以外は 実施例 8 と同様の実験を行った。その結果 実施例 8 と同様に良好な形状を有する  $0.3 \mu\text{m}$  のラインアンドスペースパターンが

パターンはがれすることなく良好な密着性を有することがわかった。

## 実施例 10

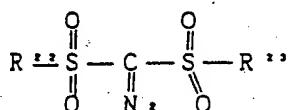
現像液を 2.38% TMAH (テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド) と 10% イソプロパノール水溶液に変更する以外は 実施例 9 と同様の実験を行った。このように 現像液にイソプロパノール等のアルコールを混入する事により、現像液中に極性が生じ パターン形成材料膜とのぬれ性が向上することが判明した。現像液とパターン形成材料膜のぬれ性を向上させる事は電光部のパターン形成材料の溶解速度を増加させる為 より一層の高感度化が可能となる。その結果 実施例 9 と同様の結果が  $3.5 \text{mJ/cm}^2$  という非常に高い感度で得られた。なお 酸発生剤については下記一般式で示される化合物が 溶液安定性 酸発生効率等が良好で、これをパターン形成材料として用いた場合 良好な結果が期待されるが、露光により酸を発生するものであれば何でもよく、これらに限定されるものではない。

## 一般式



(式中 R'' はトリクロルアセチル基 ポートルエンスルホニル基 p-トリフルオロメチルベンゼンスルホニル基 メタンスルホニル基又はトリフルオロメタンスルホニル基を表わし、R''' 及び R''' は夫々、独立して水素原子、ハロゲン原子又はニトロ基を表わす。)

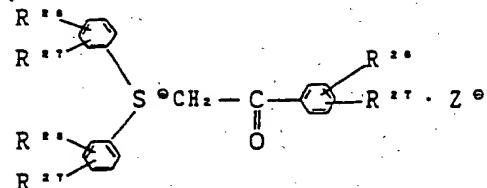
## 一般式



(式中 R'' 及び R''' は夫々、独立して直鎖状 分岐状又は環状のアルキル基 ハロアルキル基又は R'' (但し q は 0 又は自然数を  $-(\text{CH}_2)_q-$  表わし、R'' 及び R''' は夫々、独立して水素原子、

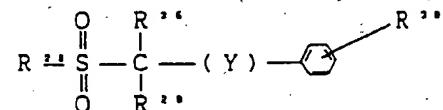
ハロゲン原子、直鎖状 分岐状又は環状アルキル基 ハロアルキル基 アルコキシ基 ニトロ基又はシアノ基を表わす。) を表わす。)

## 一般式



(式中 R'' 及び R''' は夫々、独立して水素原子、ハロゲン原子、直鎖状 分岐状又は環状のアルキル基 又はアルコキシ基を表わし、Z'' はバークロレート、ポートルエンスルホネート又はトリフルオロメタンスルホネートを表わす。)

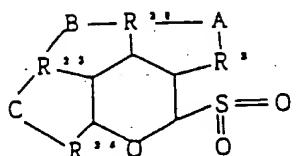
## 一般式



(式中 Y はカルボニル基 スルホニル基 スルフィニル基を表わし、R'' は低級アルキル基 ト

リフルオロメチル基 フェニル基又はアルキル置換フェニル基を表わし R<sup>11</sup> 及び R<sup>12</sup> は夫々 独立して低級アルキル基 ハロゲン原子又は水素原子を表わし R<sup>13</sup> は水素原子 ハロゲン原子 低級アルキル基 アルコキシ基又はアルキルチオ基を表わす。)

一般式



(式中 R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup> 及び R<sup>14</sup> は夫々 独立して水素原子、ハロゲン原子、直鎖状 分岐状又は環状のアルキル基 ハロアルキル基 アルコキシ基 アラルキル基 置換フェニル基 フェニル基 ニトロ基又はシアノ基を表わし R<sup>11</sup>～R<sup>13</sup>、R<sup>13</sup>～R<sup>14</sup> 及び R<sup>11</sup>～R<sup>14</sup> は A、B 及び C を介在して夫々 独立して炭素数 5～8 の脂環 ヘテロ脂環 芳香環又はヘテロ芳香環を表わす。)

溶媒に関しても本実施例では還紫外線領域で吸

収の少ないジエチレングリコールジメチルエーテルを用いたが 樹脂及び酸発生剤が溶解可能なものであれば何でもよく、例えば エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルアセテート、エチルラクテート、メチルラクテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられるがこの限りではない。また露光光源についても同様の事が言うことができ、露光により酸発生するものであれば何でもよく、例えば g 線 (436 nm) や i 線 (365 nm)、電子線 X 線等が挙げられるがもちろんこの限りではない。

#### 発明の効果

本発明は 紫外線特に KrF エキシマレーザに對し高感度 高コントラストおよびリソグラフィプロセスに対する安定性を有するとともに 尺寸変動の少ない新規なパターン形成材料を用いたパターン形成方法を提供するものであり、本発明によれば 0.3 μm ルールの半導体デバイス等への適用が可能となり、結果として半導体素子等の微細

化 歩留りの向上に統がり、超微細かつ高密度化 半導体集積回路等の安定な製造に大きく寄与するものである。

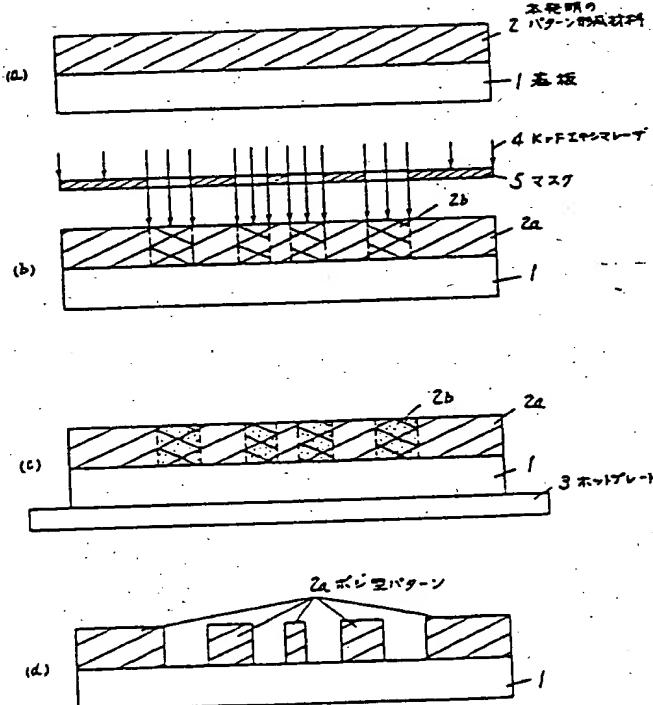
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は 本発明のパターン形成方法の工程断面図 第2図は 本発明の一実施例のパターン形成材料の紫外線分光曲線図 (ただし 実線は露光前 破線は露光後)、第3図は本発明の一実施例のパターン形成材料の照射特性図 第4図は 本発明の一実施例のパターン形成方法の寸法変動図 第5図は 従来のパターン形成方法の工程断面図 第6図は 従来のパターン形成方法の寸法変動図である。

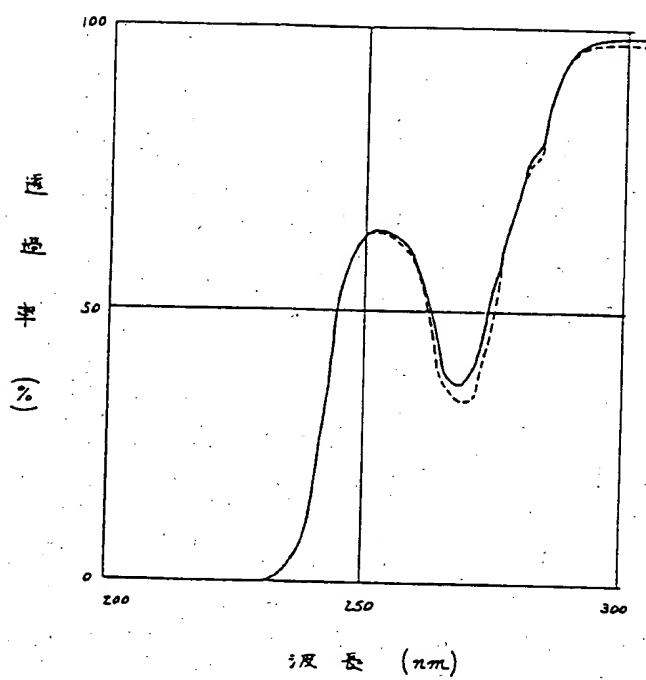
1 .... シリコン基板 2 .... 本発明のパターン形成材料膜 2a .... レジストパターン、3 .... ホットプレート、4 .... KrF エキシマレーザ 5 .... マスク。

代理人の氏名 井理士 栗野重孝 ほか 1 名

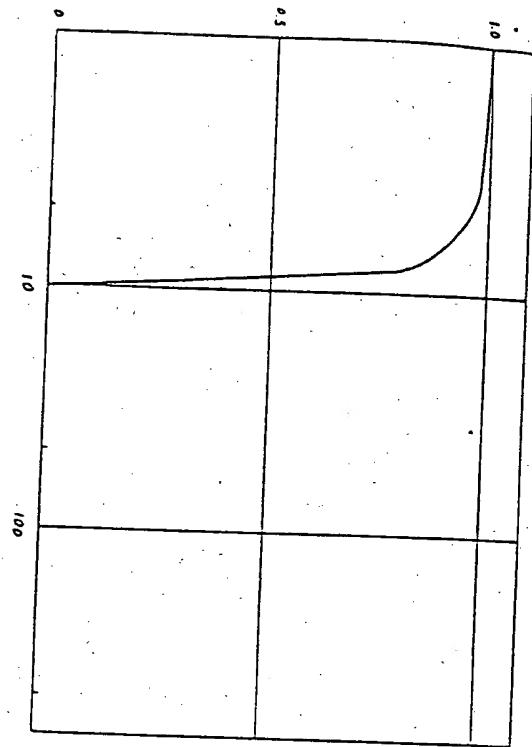
第1図



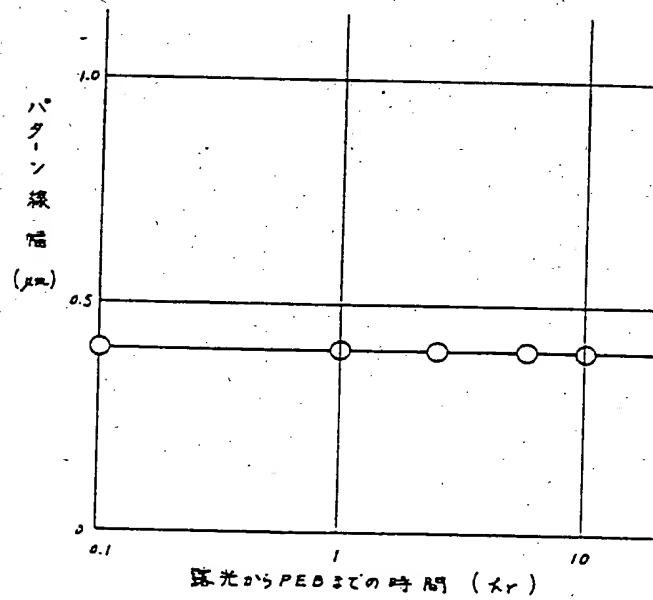
第2図

(現存化膜厚)  
Normalized Initial Thickness

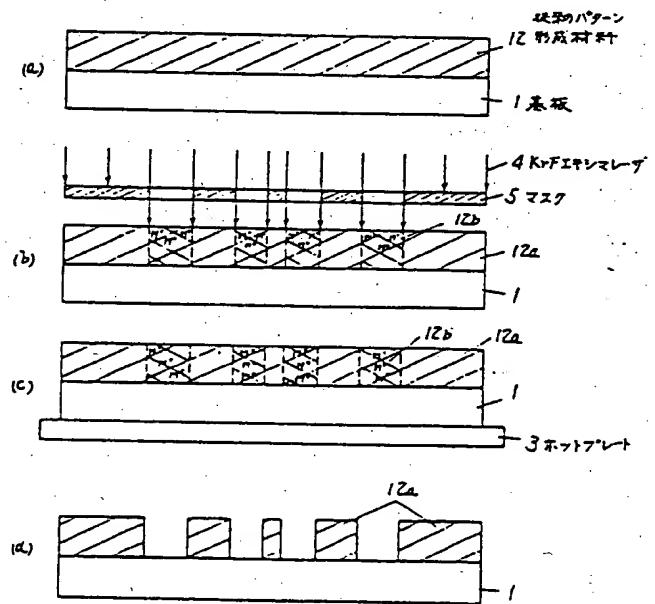
第3図



第4図



第5図



第6図

